

ная пром-сть, 1988. 512 с.

4. Домбург Г.Э., Сергеева В.Н. Термические эффекты компонентов клеточной стенки// Химия древесины. 1969. № 4.

5. Леонович А.А. Теория и практика изготовления огнезащитных древесных плит. М.;Л.: Изд-во Ленинградского ун-та, 1978. 176 с.

6. ГОСТ 12.1.044-84. Пожароопасность веществ и материалов. Номенклатура показателей и методы их определения. М., 1984.

7. Васильев В.В., Комарова Е.Е. Исследование эмиссионного термогидролитического метода определения формальдегида, выделяющегося из древесностружечных плит// Технология древесных плит и пластиков. Межвуз. сб. Свердловск, 1987. С. 42-45.

8. Комарова Е.Е., Рошмаков В.В., Васильев В.В. Определение выделяемого из древесностружечных плит формальдегида фотокалориметрическим методом с использованием ацетилацетона// ВНИПИЭИлеспром. Плиты и фанера: Экспресс-информ. 1987, вып. 12. С. 16-19.

9. Шварцман Г.М., Щедро Д.А. Производство древесностружечных плит. 4-е изд., перераб. и доп. М.: Лесн. пром-сть, 1987. 320 с.

10. Хрулев В.М. Применение полимеров для защиты древесины от возгорания. Улан-Уде: Бурятское книжное изд-во, 1977.

УДК 674.815-41+678.049.9

В. М. Балакин, Т. С. Выдрина, Ю. И. Литвинец,
М. А. Петрова

(Уральский лесотехнический институт)

АНТИПИРЕНЬ НА ОСНОВЕ ОТХОДА ПРОИЗВОДСТВА ДИМЕТИЛФОСФИТА И ИХ ВЛИЯНИЕ НА СВОЙСТВА ДСП

С использованием кубового остатка ректификации диметилфосфита синтезированы

реагенты, которые испытаны в качестве антипиренов для древесностружечных плит. Методом полного факторного эксперимента с последующей оптимизацией функций и экспериментальной проверкой выявлено оптимальное сочетание четырех факторов (типа, количества антипирена и типов отвердителя и связующего), обеспечивающее плитам труднотлеваемость, высокие физико-механические свойства и нетоксичность.

Одной из причин, сдерживающих освоение производства огнестойких ДСТП (о-ДСТП), является их удорожание при использовании антипиренов. Поэтому актуальны поиск и создание дешевых и эффективных антипиренов и выявление оптимальных их расходов.

Целями данной работы являлись изучение возможности использования продуктов модификации кубового остатка ректификации диметилфосфита в качестве огнезащитных составов для получения труднотлевающих ДСТП; выявление математических моделей для адекватного описания зависимостей важнейших свойств о-ДСТП от наиболее существенно влияющих факторов и поиск с использованием адекватных уравнений оптимального сочетания данных факторов, обеспечивающего плитам труднотлеваемость, нетоксичность и комплекс физико-механических свойств, предусмотренных ГОСТ 10632-89.

Выбор кубового остатка ректификации диметилфосфита (ДМФ куб) - отхода производства диметилфосфита (ДМФ) - был основан на следующих данных. Во-первых, известно, что реагенты на основе производных фосфорной и фосфористой кислот являются одним из эффективных средств огнезащиты древесных материалов [1,2]. Во-вторых, отход ДМФ куб. доступен, так как образуется в объеме 500 т/год. ДМФ куб. содержит в своем составе в среднем 8% фосфористой кислоты, 55% монометилфосфита, 35% диметилфосфита. На основе ДМФ куб. получено два огнезащитных состава - антипирен 1 (Ант.1) и антипирен 2 (Ант.2).

Ант.1 представляет собой водный раствор аммонийных солей компонентов ДМФ куб., имеющий $\text{pH}=5,5 \dots 6,0$. Ант.2 получен фосфорилированием товарного полиэтиленполиамина (ПЭПА т)

кубовым диметилфосфитом и последующей нейтрализацией продукта аммиаком до $\text{pH}=5,5 \dots 6,0$. Методами титриметрии, высаживания в нерастворитель и весовым установлено, что сухой остаток Ант.1 составляет 61% и содержит аммонийные соли фосфористой кислоты и монометилфосфита; сухой остаток Ант.2 составляет 37%; 50% сухого остатка или 18% массы Ант.2 представляют собой г.глициленполиаминометиленфосфонаты.

Для выявления термостойкости и сохранности эксплуатационных свойств антипиренов в технологических условиях их применения (на стадии сушки стружки после нанесения на нее антипирена и на стадии прессования о-дстп) был выполнен термический анализ сухих остатков Ант.1 и Ант.2 на термоанализаторе фирмы "Paulik" (бывшая ВНР). Полученные дериватограммы (рис.1) свидетельствуют о термоустойчивости антипиренов, незначительная потеря массы которых наблюдается при температурах t выше $180 \dots 200^\circ\text{C}$ (0,9% при 180°C , 2% при 200°C , 10% при 25°C).

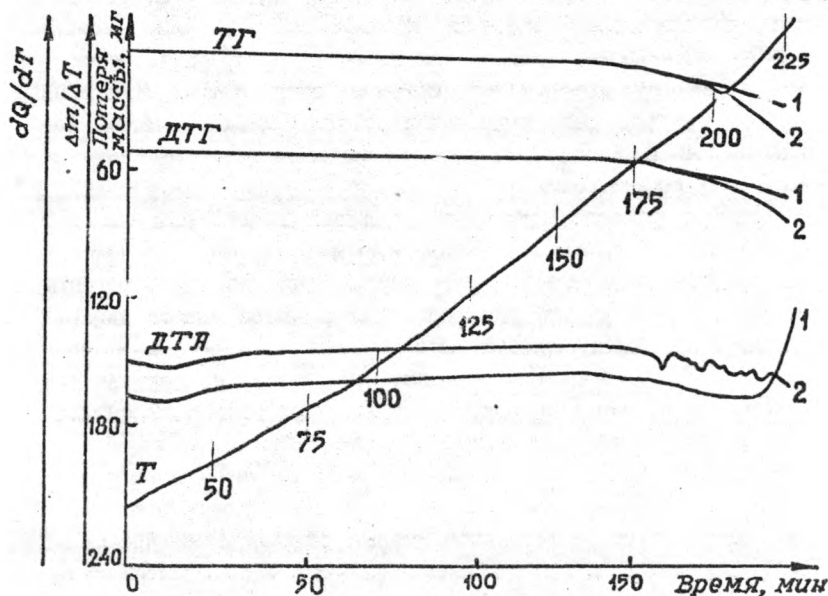


Рис.1. Дериватограммы сухих остатков антипиренов Ант.1 (1) и Ант.2 (2)

Потеря массы и слабо выраженные эндоэффекты на кривой ДТА при $T > 170^{\circ}\text{C}$, очевидно, вызваны начальной термодеструкцией солевых форм антипиренов, сопровождающейся выделением газообразного аммиака.

С целью рационального выполнения экспериментов и поиска оптимального сочетания нескольких одновременно варьируемых факторов был использован метод полного двухуровневого четырехфакторного планирования эксперимента (ПФЭ) по формуле

$N = 2^4$ с общим числом опытов 16 [3]. В качестве варьируемых факторов, способных влиять на свойства о-ДСТП, использованы количество (X_1) и тип (X_2) антипирена, тип отвердителя (X_3) и связующего (X_4). Количество антипиренов изменялось от 3 до 7%, тип антипирена был задан содержанием в нем сухого остатка (61% - Ант. 1, 37% - Ант. 2), типы отвердителя и связующего количественно задавались граничным содержанием того или иного компонента (0% - отвердитель реагент ОХА, 100% - NH_4Cl ; 0% - смола КФ-МТ-15, 100% - КФ-О). Расход связующих составлял 13% от массы абс. сухой стружки, расход отвердителей - 1,5% от массы связующего, оптимальный расход которых выявлен при предварительном изучении их влияния на время желатинизации смол.

Матрица планирования экспериментов и результаты опытов представлены в табл.1. Образцы ДСТП были получены в соответствии с условиями каждого опыта (табл.1) в нижеприведенной последовательности операций. На стружку промышленного производства наносился антипирен распылением сжатым воздухом в смесителе периодического действия, после чего стружка сушилась до исходной влажности (2...6%). Сухая стружка подвергалась осмолению аналогично обработке антипиреном. Из осмоленной стружки формировался ковер и подвергался холодной подпрессовке при удельном давлении 0,5 МПа в течение 30...60 с. После холодной подпрессовки проводилось прессование о-ДСТП в горячем прессе при температуре плит пресса 170°C , удельном давлении 2,2...2,5 МПа и времени выдержки 0,5 мин/мм толщины плиты. В результате прессования были получены образцы ДСТП размером 220x220x16 мм и расчетной плотностью 700...750 кг/м³.

Таблица I
Матрица планирования ПФЭ и результаты наблюдений

Номер спыта	Значения варьируемых факторов в выражении				Средние результаты параллельных опре- делений свойств о-ДСП								
	кодированном				натуральном				Поте- ря массы, %	Выделе- ние CH_2O , мг/100 г	Разбу- хание, %	Проч- ность, на из- гиб, МПа	Водопог- лощение, %
	X_1	X_2	X_3	X_4	X_1	X_2	X_3	X_4					
I	-	-	-	-	3	37	0	0	11	18	31	15	67
2	+	-	-	-	7	37	0	0	65	16	55	15	94
3	-	+	-	-	3	61	0	0	14	32	22	10	86
4	+	+	-	-	7	61	0	0	8	31	46	12	88
5	-	-	+	-	3	37	100	0	12	17	27	15	77
6	+	-	+	-	7	37	100	0	6	20	52	21	86
7	-	+	+	-	3	61	100	0	8	34	69	7	105
8	+	+	+	-	7	61	100	0	20	31	58	7	95
9	-	-	-	+	3	37	0	100	14	18	25	22	65
10	+	-	-	+	7	37	0	100	0	27	47	16	89
11	-	+	-	+	3	61	0	100	5	31	50	9	96
12	+	+	-	+	7	61	0	100	7	39	47	10	81
13	-	-	+	+	3	37	100	100	11	29	22	17	65
14	+	-	+	+	7	37	100	100	3	32	39	17	84
15	-	+	+	+	3	61	100	100	9	36	36	8	83
16	+	+	+	+	7	61	100	100	9	33	38	7	83

В качестве откликов (Y) на изменение факторов определялись следующие свойства о-ДСТП: потеря массы при испытаниях образцов методом "огневой трубы" по ГОСТ 12.1.044-84 (Y_1), выделение свободного формальдегида из плит по методу WCI (Y_2), разбухание плит по ГОСТ 10634-88 (Y_3), предел прочности на изгиб по ГОСТ 10635-88 (Y_4) и водопоглощение плит (Y_5). Образцы о-ДСТП были изготовлены в двух параллелях, объем выборок по каждому из показателей плит составлял от 4 до 8 измерений. Обработка результатов параллельных определений осуществлялась методами статистики [3] с использованием программы "Стат" для ЭВМ ЕС-1841. Средние значения свойств полученных плит приведены в табл.1.

Статистическая обработка результатов выявила следующие значения среднеквадратичных ($\sqrt{S^2}$) ошибок определения показателей плит: по потере массы при сжигании - 3,7%, по количеству выделяющегося формальдегида из плит - 3,3 мг/100 г плиты, по разбуханию - 4,8%, по прочности на изгиб - 2,4 МПа, по водопоглощению - 6,9%. Основной причиной выявленных среднеквадратичных отклонений в определениях являются существенные неоднородность и неравномерность распределения компонентов в ДСТП.

Для математического моделирования связи между свойствами готовых плит и варьируемыми факторами было выбрано неполное кубическое уравнение общего вида:

$$Y = B_0X_0 + B_1X_1 + B_2X_2 + B_3X_3 + B_4X_4 + B_{12}X_1X_2 + B_{13}X_1X_3 + B_{14}X_1X_4 + \\ + B_{23}X_2X_3 + B_{24}X_2X_4 + B_{34}X_3X_4 + B_{123}X_1X_2X_3 + B_{124}X_1X_2X_4 + \\ + B_{134}X_1X_3X_4 + B_{234}X_2X_3X_4$$

Выбор неполного кубического уравнения обусловлен ранее полученными данными о том, что зависимости свойств огнезащитных материалов от различных факторов имеют сложный вид и не могут быть описаны линейными функциями [4].

Проверка коэффициентов уравнений на значимость по критерию Стьюдента и в целом проверка уравнений на адекватность по критерию Фишера выполнена на ЭВМ "ЕС-1841" с привлечением программы "Бокс", разработанной на кафедре технологии переработки пластмасс УЛТИ. В результате регрессионного анализа

выявлена адекватность уравнений, описывающих изменения потери массы, количества выделяющегося формальдегида, предела прочности на изгиб и водопоглощения плит при варьировании указанных выше четырех факторов. Вид полученных уравнений приведен в табл.2.

Таблица 2

Уравнения регрессии для описания зависимости
свойств ДСТП от варьируемых факторов

Свойства ДСТП	Вид уравнения регрессии
Потеря массы	$Y_1 = 9,41 - 1,02X_1 - 0,97X_4 + 2X_1X_2 + 0,82X_1X_3 + 1,14X_2X_3 - 1,54X_2X_4 + 1,24X_1X_2X_3 - 1,37X_1X_3X_4$
Выделение CH_2O	$Y_2 = 27,75 + 0,87X_1 + 1,65X_2 + 1,33X_3 + 2,84X_4 + 0,94X_1X_3 + 1,25X_1X_4 - 1,15X_2X_3 - 1,53X_2X_4 - 1,2X_1X_3X_4 - 1,0X_2X_3X_4$
Разбухание	$Y_3 = 41,6 + 6,34X_1 + 4,44X_2 + 0,99X_3 - 3,58X_4 - 4,59X_1X_2 - 2,14X_1X_3 - 1,6X_1X_4 + 3,43X_2X_3 - 5,44X_3X_4 - 1,73X_2X_3 + 2,26X_1X_3X_4 - 4,93X_1X_3X_4$
Прочность на изгиб	$Y_4 = 13,07 - 4,38X_2 - 0,81X_1X_4 - 0,65X_2X_3 - 0,92X_1X_2X_3 + 0,69X_1X_2X_4 + 0,89X_2X_3X_4$

Предварительный качественный анализ функций (см. табл.2) показал, что практически на все свойства о-ДСТП индивидуальное влияние оказывает количество антипирена (X_1). Причем если стабилизировать все остальные факторы на нулевом уровне, то увеличение содержания антипирена в плитах приводит к снижению потери массы при сжигании, но одновременно к возрастанию токсичности плит, разбухания и водопоглощения. Следовательно, введение антипирена в плиты должно быть незначительным.

Из двух типов исследованных антипиренов (X_2) предпочтительнее использование ант.2 ($X_2 = -1$), так как согласно уравнениям (см. табл.2) в результате индивидуального влияния ант.2 может снижать токсичность, разбухание, водопоглощение и повышать прочность плит.

Тип отвердителя (x_3) оказывает влияние на выделение формальдегида из плит и на величину их разбухания. При этом реагент ОХА ($x_3=-1$) благоприятнее воздействует на свойства о-ДСТП, способствуя уменьшению токсичности и степени разбухания плит. Воздействие марки связующего (x_4) сказывается на потере массы, токсичности, разбухании и водопоглощении плит (см. табл.2). Если, аналогично вышеприведенному приему, стабилизировать остальные факторы на нулевом уровне, индивидуальное влияние смолы КФ-МТ-15 ($x_4=-1$) на плиты проявляется в снижении их токсичности, а смолы марки КФ-О ($x_4=1$) - в уменьшении разбухания, водопоглощения и потери массы плит при сжигании. Однако следует отметить, что влияние варьированных факторов сложнее выше рассмотренного, так как все эти факторы в разнообразных сочетаниях друг с другом оказывают дополнительное воздействие на свойства о-ДСТП.

Для выявления конкретного наилучшего сочетания факторов была осуществлена оптимизация системы уравнений (см. табл.2) с использованием пакета прикладных программ "Эврика" к ЕС-1841.

Поиск оптимума проводился в условиях минимизации функции потери массы о-ДСТП ($y_1=\min$) при ограничении значений остальных свойств о-ДСТП: предела прочности на изгиб ($y_4 \geq 14$ МПа); количества выделяющегося формальдегида из плит ($y_2 \leq 30$ мг/100 г плиты); разбухания плит ($y_3 \leq 33\%$).

Координаты экстремальной точки функций определялись при варьировании факторов в кодированном выражении от -1 до +1. Стартовыми точками для поиска оптимума служили координаты точек с минимальным ($x_1=x_2=x_3=x_4=-1$) и максимальным ($x_1=x_2=x_3=x_4=+1$) значениями факторов.

В результате решения оптимизационной задачи выявлено три варианта сочетания факторов с уровнем доверия 96,6% (табл.3).

Для практической проверки воспроизводимости свойств о-ДСТП и окончательного выбора оптимума были изготовлены образцы плит по условиям всех трех вариантов сочетания факторов, найденных путем оптимизации. Данные экспериментальной проверки показали (см. табл.3), что наилучшим комплексом

свойств обладают ДСТП, изготовленные по третьему варианту оптимизации.

Таблица 3
Расчетные координаты оптимумов и результаты
их экспериментальной проверки

Вариант оптимума	Оптимальное сочетание факторов в выражении		Значения свойств о-ДСТП			
	кодированном	натуральном	потеря массы, %	Выделение CH_2O , мг/100 г плиты	предел прочности на изгиб МПа	Разбухание, %
I	$x_1 = -0,59$	Содержание антипирена 3,8%				
	$x_2 = -1$	Антипирен 2	$\frac{9}{12}$	$\frac{19}{18}$	$\frac{13}{12}$	$\frac{33}{34}$
	$x_3 = 1$	Отвердитель реагент ОХА				
	$x_4 = -1$	Смола КФ-МТ-15				
II	$x_1 = -0,63$	Содержание антипирена 3,7%				
	$x_2 = -1$	Антипирен 2	$\frac{13}{17}$	$\frac{17}{17}$	$\frac{15}{9}$	$\frac{33}{37}$
	$x_3 = -1$	Отвердитель реагент ОХА				
	$x_4 = -1$	Смола КФ-МТ-15				
III	$x_1 = -0,47$	Содержание антипирена 4,1%				
	$x_2 = -$	Антипирен 2	$\frac{12}{14}$	$\frac{21}{18}$	$\frac{19}{21}$	$\frac{33}{26}$
	$x_3 = -1$	Отвердитель реагент ОХА				
	$x_4 = 1$	Смола КФ-О				

* В числителе значения свойств о-ДСТП, рассчитанные по уравнениям регрессии, в знаменателе - значения свойств о-ДСТП, полученные при экспериментальной проверке.

Такие плиты получают с применением связующего КФ-О (13%), отвердителя ОХА (1,5%) и добавок Ант.2 в количестве 4,1% от массы абс. сухой стружки. По своим показателям плиты удов-

летворяют всем требованиям ГОСТ 10632-89, имея предел прочности на изгиб 21 МПа, разбухание 26%, являются трудногорючими с потерей массы при сжигании 14% и по токсичности относятся к классу Е2 с эмиссией формальдегида из плит 18 мг/100 г плиты.

Таким образом, выполненными исследованиями показано, что отход производства диметилфосфита может быть использован для получения антипиренов, при рациональном применении которых получают огнестойкие, малотоксичные ДСП с высокими физико-механическими показателями.

Библиографический список

1. Леонович А.А. Древесные композиционные материалы пониженной горючести // ВНИПИЭЛеспром. Плиты и фанера: Обзор. информ. 1991, вып. 4. 54 с.
2. Леонович А.А. Новое в снижении горючести древесины и древесноплитных материалов // ВНИПИЭЛеспром. Плиты и фанера: Обзор. информ. 1991, вып. 1. 44 с.
3. Ахназарова С.А., Кафаров В.В. Методы оптимизации эксперимента в химической технологии. М.: Высш. шк., 1985. 327 с.
4. Балакин В.М., Выдрина Т.С. и др. Огнезащитные составы на основе кубовых остатков производства капролактама // Технология древесных плит и пластиков: Мужвуз. сб. Свердловск, 1992. С. 49-54.

УДК 674.815-41+678.49.31

*В. М. Балакин, Ю. И. Литвинец, Т. С. Выдрина,
С. А. Орлов, М. В. Бизова, М. Е. Никитина
(Уральский лесотехнический институт)*

ИССЛЕДОВАНИЕ ОГНЕЗАЩИТНОГО СОСТАВА НА ОСНОВЕ МАТОЧНОГО РАСТВОРА ПРОИЗВОДСТВА ИТФ

Исследовано влияние огнезащитного состава (амифола), содержащего аммонийные соли